

## **ΒΑΘΜΟΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΜΑΤΑ ΣΙΔΗΡΟΥ - ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ ΑΤΕΛΗ ΣΤΡΑΓΓΙΣΗ**

Γασπαράτος Δ.<sup>1</sup>, Χαϊντούτη Κ.<sup>1</sup>, Ταρενίδης Δ.<sup>2</sup>, και Τσαγκαλίδης Α.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Εργαστήριο Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, haidouti@aua.gr

<sup>2</sup>ΓΓΜΕ, Διεύθυνση Ορυκτολογίας – Πετρογραφίας, Μεσογείων 70, 115 27 Αθήνα

<sup>3</sup>Εργαστήριο Ορυκτολογίας και Γεωλογίας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

### **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Τα συγκρίματα Fe-Mn, μορφολογικά χαρακτηριστικά εδαφών που εμφανίζουν περιοδικές διακυμάνσεις του οξειδοαναγωγικού τους δυναμικού, παρουσιάζουν ισχυρή τάση να δεσμεύουν και να εγκλωβίζουν στη μάζα τους ανόργανους ρυπαντές όπως τα βαρέα μέταλλα. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη του βαθμού συσσώρευσης των Fe, Mn, Ni, Co, Pb και Cd σε συγκρίματα Fe-Mn από εδάφη της Κεντρικής Ελλάδας με ατελή στράγγιση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα συγκρίματα προσροφούν και απομονώνουν σημαντικά ποσά βαρέων μετάλλων και ιδιαίτερα καδμίου και μολύβδου από την εδαφική μάζα. Ο βαθμός συσσώρευσης έδειξε ότι τα βαρέα μέταλλα συγκεντρώνονται στα συγκρίματα Fe-Mn, ως αποτέλεσμα των φορτίων των οξειδίων σιδήρου και μαγγανίου, κυρίως των συστατικών των συγκριμάτων, σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά: Pb>Cd>Mn>Co>Ni>Fe. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσίασε ο McKenzie (1980) για τη σειρά προσρόφησης των Pb, Mn, Co και Ni σε εννέα συνθετικά οξείδια του μαγγανίου ενώ οι Nimforoulis et al., 1997, απέδειξαν ότι η σειρά κινητικότητας μετάλλων σε καρστικές κοιλοότητες εμπλουτισμένες με οξείδια Mn είναι Na>K>Mg>Sr>Mn>As>Zn>Ba>Al>Fe>Cu>Cd>Pb.

### **1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Τα συγκρίματα σιδήρου-μαγγανίου είναι ευδιάκριτα, σκληρά, εδαφικά χαρακτηριστικά μεγέθους συνήθως μερικών χιλιοστών, τα οποία σχηματίζονται στο έδαφος πρωταρχικά, ως αποτέλεσμα επαναλαμβανόμενων κύκλων οξείδωσης και αναγωγής. Η μάζα τους χαρακτηρίζεται από ένα δευτερογενή εμπλουτισμό σε οξείδια σιδήρου και μαγγανίου, συνήθως χαμηλής κρυσταλλικότητας, τα οποία εμποτίζουν και συσσωματώνουν σε διαφορετικό βαθμό εδαφικά υλικά (Zhang and Karathanasis, 1997, Γασπαράτος et al., 2002, Gasparatos et al., 2004b). Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι τα συγκρίματα Fe-Mn παρουσιάζουν μια ισχυρή τάση να συσσωρεύουν τόσο θρεπτικά στοιχεία (όπως ο φώσφορος), όσο και ρυπαντές κατιοντικής φύσεως όπως τα βαρέα μέταλλα (Kanav and Kazakon, 1999, Palumbo et al., 2001, Manseau et al., 2003). Σε αρκετές περιπτώσεις φαίνεται ότι η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στα συγκρίματα Fe-Mn είναι ο σημαντικότερος μηχανισμός που ελέγχει τη δυναμική τους και επηρεάζει την κινητικότητα και διαθεσιμότητά τους στο έδαφος.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη του βαθμού συσσώρευσης των Fe, Mn, Ni, Co, Pb και Cd σε συγκρίματα Fe-Mn (με αναλογία Fe/Mn > 4.0), τα οποία σχηματίστηκαν σε ατελώς αποστραγγιζόμενα εδάφη της Κεντρικής Ελλάδας.

### **2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ**

Για την πραγματοποίηση της μελέτης επιλέχθηκαν εδάφη της τάξης των Alfisols από την περιοχή της Καρδίτσας με ατελή στράγγιση και παρουσία συγκριμάτων Fe-Mn. Η απομόνωση των συγκριμάτων από το έδαφος έγινε σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Γασπαράτος et al., 2000. Πραγματοποιήθηκε διασπορά 200 g εδαφικών συσσωματωμάτων με 0.25 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και ανακίνηση για 16 ώρες. Στη συνέχεια ακολούθησε υγρό κοσκίνισμα και το υλικό που συγκρατήθηκε από το κόσκι-

νο των 2.00 mm ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ακολούθως ξηράθηκε στους 105 °C. Από το κόσκινο τα συγκρίματα απομονώθηκαν οπτικά μετά την απομάκρυνση των κόκκων άμμου και οργανικών υπολειμμάτων που τυχόν είχαν απομείνει. Τα συγκρίματα διαχωρίστηκαν μορφολογικά με τη βοήθεια στερεοσκοπίου και στη συνέχεια λειοτριβήθηκαν ώστε το δείγμα να περάσει από κόσκινο των 0.5 mm.

Ο προσδιορισμός των ολικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων τόσο στα συγκρίματα όσα και στα εδάφη από τα οποία συλλέχθηκαν, πραγματοποιήθηκε με διαλυτοποίηση των δειγμάτων με aqua regia (Gasparatos and Haidouti, 2001). Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων μετρήθηκαν με φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (Varian Spectra-A300). Ο βαθμός συσσώρευσης (ΒΣ) για κάθε στοιχείο υπολογίστηκε σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο (1), ο οποίος αποτελεί τροποποίηση του δείκτη εμπλουτισμού (enrichment factor) που παρουσιάζεται στην εργασία των Dawson et al. (1985).

$$ΒΣ = \frac{Cn \text{ συγκριμα}}{Cn \text{ εδαφος}} \quad (1)$$

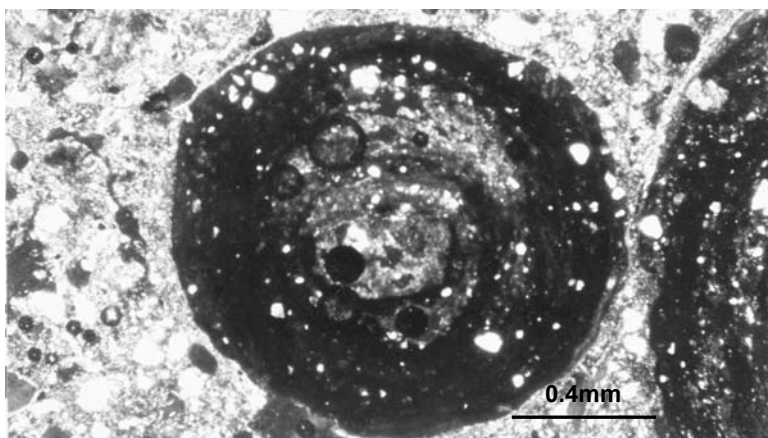
όπου C = η συγκέντρωση του στοιχείου n στο σύγκριμα και το έδαφος αντίστοιχα

### 3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 3.1 Μορφολογία των συγκριμάτων

Τα συγκρίματα Fe-Mn (με αναλογία Fe/Mn > 4.0) εμφανίζονται στο στερεοσκόπιο σφαιρικά με σαφή εξωτερικά όρια, ανομοιομορφία στο χρώμα, όπου ορφνωωχές και σε ορισμένες περιπτώσεις ερυθροορφνές ζώνες επικαλύπτουν εξωτερικά έναν μελανό πυρήνα όπως παρουσιάζεται σε εγκάρσια τομή (Gasparatos et al. 2004b).

Στο πολωτικό μικροσκόπιο, τα συγκρίματα Fe-Mn παρουσιάζουν σφαιρικό σχήμα, σαφή εξωτερικά όρια, σκελετικά υλικά όμοια και ίδιων διαστάσεων με τα υλικά που κυριαρχούν στην υπόλοιπη εδαφική μάζα και πολύ συχνά επικαλύπτονται περιφερειακά από υλικά μεγέθους ιλύος και αργίλου (Σχήμα 1). Η παρουσία των ίδιων πρωτογενών ορυκτών στα συγκρίματα και την περιβάλλουσα εδαφική μάζα δείχνει ότι τα συγκρίματα σχηματίστηκαν in situ κάτω από την επίδραση των οξειδίων του σιδήρου και μαγγανίου (Γασπαράτος et al., 2002). Οι Gasparatos et al., 2004b μελετώντας την ορυκτολογία των οξειδίων Fe στα συγκρίματα, διαπίστωσαν την ταυτόχρονη παρουσία χαμηλής κρυσταλλικότητας γκαϊπίτη (goethite) και ferrihydrite. Τα οξείδια Mn, όπως αναφέρονται και οι περισσότεροι ερευνητές, λόγω του μικρού μεγέθους των κρυστάλλων τους εμφανίζονται κυρίως ως άμορφα (Tokashiki et al., 1986, Zhang and Karathanasis, 1997). Τα συγκρίματα επίσης παρουσιάζουν ετερογένεια χρώματος και διάταξη της μάζας τους σε δακτυλίους ή ζώνες (φλοιώδης δομή) των οποίων ο αριθμός και το πάχος ποικίλλουν, ως αποτέλεσμα των εναλλαγών μεταξύ οξειδωτικών και αναγωγικών φάσεων, (Gasparatos et al., 2004a).



Σχήμα 1. Μικροφωτογραφία συγκριματος Fe-Mn με φλοιώδη δομή.

### 3.2 Βαθμός συσσώρευσης

Ο βαθμός συσσώρευσης (ΒΣ) αποτελεί έναν αξιόπιστο δείκτη του εμπλουτισμού της μάζας των συγκριμάτων Fe-Mn με βαρέα μέταλλα (Dawson et al., 1985). Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δείχνουν ότι ο ΒΣ ποικίλλει από στοιχείο σε στοιχείο και παρουσιάζει μεγάλο εύρος τιμών για στοιχεία όπως το μαγγάνιο και το κοβάλτιο (Πίνακας 1, Σχήμα 2). Οι τιμές του ΒΣ σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζονται > 1, γεγονός που αποδεικνύει ότι τα συγκρίματα παρουσιάζουν σημαντικά υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα σε σχέση με το έδαφος. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 1, ο βαθμός συσσώρευσης για το σίδηρο και το νικέλιο είναι χαμηλός (3,5-3,6), για το κοβάλτιο και το μαγγάνιο μέτριος (7,6-10,3), ενώ για το κάδμιο και το μόλυβδο υψηλός (15,5-17,2). Οι Childs and Leslie (1977) βρήκαν ότι σε κάθε περίπτωση τα συγκρίματα Fe-Mn από ατελώς αποστραγγιζόμενα εδάφη της Νέας Ζηλανδίας, παρουσίαζαν υψηλές συγκεντρώσεις Fe, Mn, Ti, Co, S, P, Mo, Cu, V σε σχέση με την εδαφική μάζα.

Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων ακόμα και 20 φορές υψηλότερες σε σχέση με την περιβάλλουσα εδαφική μάζα αποδεικνύουν την ισχυρή τάση των συγκριμάτων να δεσμεύουν και να απομονώνουν από το έδαφος ιδιαίτερα τοξικά μέταλλα όπως το κάδμιο και ο μόλυβδος. Οι Palumbo et al., (2001) μελετώντας το βαθμό συσσώρευσης σε συγκρίματα Fe-Mn από ατελώς αποστραγγιζόμενα εδάφη της Ιταλίας, βρήκαν παρόμοιες τιμές για το σίδηρο, το νικέλιο και το κάδμιο αλλά σημαντικά υψηλότερες για την περίπτωση του μαγγανίου και του κοβαλτίου.

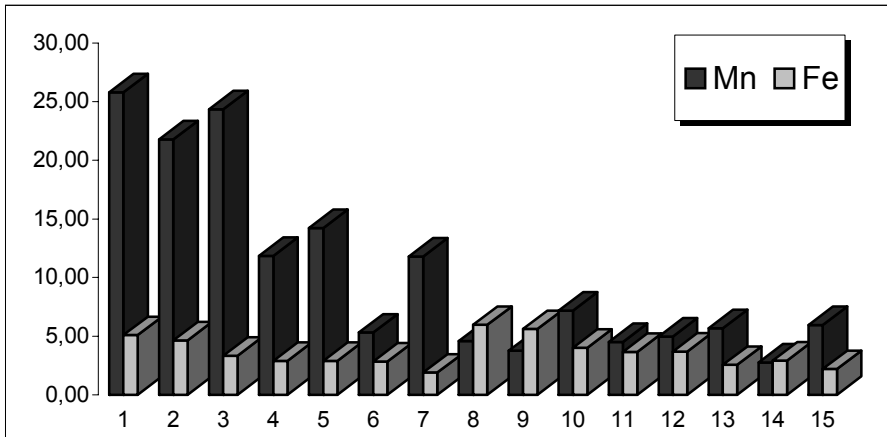
Σύμφωνα με τις τιμές του ΒΣ, η σειρά με την οποία τα βαρέα μέταλλα συγκεντρώνονται στα συγκρίματα Fe-Mn είναι η ακόλουθη:  $Pb > Cd > Mn > Co > Ni > Fe$ . Παρόμοια αποτελέσματα παρουσίασε ο McKenzie (1980) για τη σειρά προσρόφησης των Pb, Mn, Co και Ni σε εννέα συνθετικά οξείδια Mn, ενώ οι Nimforoulos et al., 1997, απέδειξαν ότι η σειρά κινητικότητας μετάλλων σε καρστικές κοιλάτες εμπλουτισμένες με οξείδια Mn είναι  $Na > K > Mg > Sr > Mn > As > Zn > Ba > Al > Fe > Cu > Cd > Pb$ . Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των οξειδίων του μαγγανίου αλλά και του σιδήρου, τα οποία αποτελούν σημαντικό μέρος της μάζας των συγκριμάτων, όπως το φορτίο και η μεγάλη ειδική τους επιφάνεια, παίζουν καθοριστικό ρόλο στη συμπεριφορά και δυναμική των βαρέων μετάλλων στα εδαφικά συστήματα (McKenzie, 1989, Schwertmann and Taylor, 1989, Liu et al., 2002). Τα οξείδια του μαγγανίου εμφανίζουν σημείο μηδενικού φορτίου (ZPC – zero point charge) σε χαμηλές τιμές pH (2.0-4.5), ενώ οι αντίστοιχες τιμές pH για τα οξείδια του σιδήρου είναι υψηλότερες (6.8 – 8.0).

Το pH των εδαφών της παρούσας μελέτης κυμαίνεται από 6.0 – 7.1, εύρος στο οποίο τα οξείδια του μαγγανίου εμφανίζονται αρνητικά φορτισμένα ενώ τα οξείδια του σιδήρου ουδέτερα ή με μικρό θετικό φορτίο. Στην περίπτωση αυτή οι φορτισμένες επιφάνειες των οξειδίων του μαγγανίου αλλά και του σιδήρου των συγκριμάτων Fe-Mn, έλκουν και δεσμεύουν από το εδαφικό διάλυμα, κατιόντα, ανιόντα ακόμα και σύμπλοκα όπως στην περίπτωση του μολύβδου ( $Pb(OH)^+$ ,  $PbCO_3$ ). Η διαδικασία αυτή οδηγεί σε ένα σταδιακό εμπλουτισμό της μάζας των συγκριμάτων με βαρέα μέταλλα μέσω της προσρόφησης και της καθίζησης.

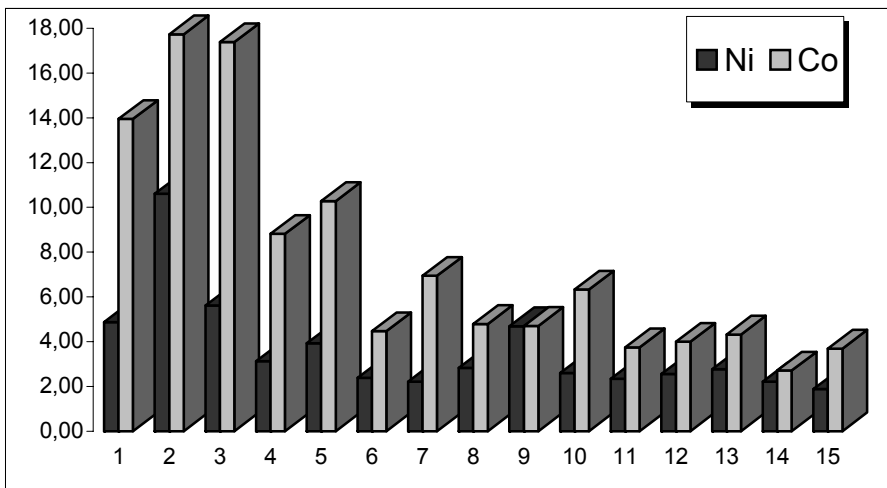
Η εσωτερική φλοιώδης μικροδομή των συγκριμάτων Fe-Mn δείχνει ότι τα συγκρίματα αναπτύσσονται σταδιακά σε διακριτές φάσεις και αργούς ρυθμούς, γεγονός που σχετίζεται και επιδρά στην ικανότητα τους να ακινητοποιούν γεωχημικά τους ανόργανους ρυπαντές. Χαμηλοί ρυθμοί αύξησης της μάζας των συγκριμάτων έχουν ως αποτέλεσμα ικανοποιητικές χρονικές περιόδους για την προσρόφηση και την απομόνωση των βαρέων μετάλλων από τα χαμηλής κρυσταλλικότητας οξείδια του σιδήρου και τα άμορφα οξείδια του μαγγανίου (Dawson et al., 1985, Palumbo et al, 2001, Gasparatos et al., 2004a).

Πίνακας 1. Συνοπτικά στατιστικά στοιχεία του βαθμού συσσώρευσης (ΒΣ) για το μαγγάνιο, το σίδηρο, το νικέλιο το κοβάλτιο, το κάδμιο και το μόλυβδο στα συγκρίματα Fe-Mn.

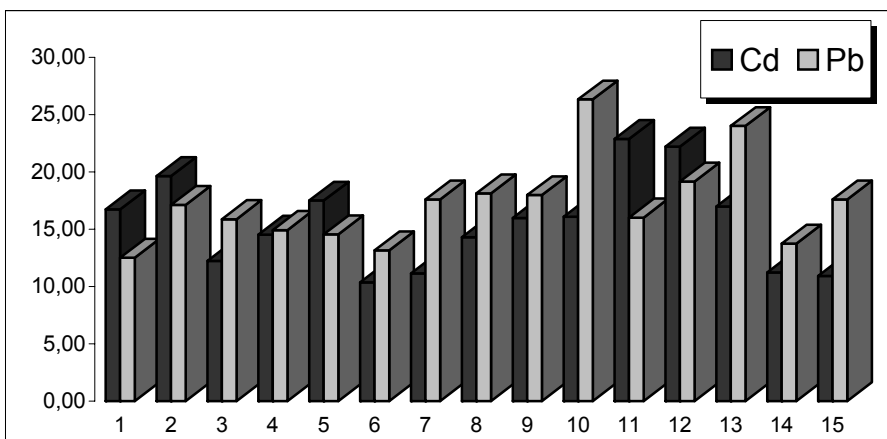
Στοιχείο	Μέσος όρος	Ελάχιστο	Μέγιστο
Mn	10,3	2,8	25,8
Fe	3,5	1,9	6,0
Ni	3,6	1,9	10,6
Co	7,6	2,7	17,7
Cd	15,5	10,4	22,9
Pb	17,2	12,5	26,3



a.



b.



c.

Σχήμα 2. Κατανομή του βαθμού συσσώρευσης α. μαγγανίου – σιδήρου β. νικελίου – κοβαλτίου γ. καδμίου – μόλυβδου στα συγκρίματα Fe-Mn.

#### 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δίνουν ισχυρές ενδείξεις ότι η δυναμική των βαρέων μετάλλων σε εδαφικά συστήματα με ατελή στράγγιση ελέγχεται πρωταρχικά από την παρουσία των συγκριμάτων Fe-Mn. Οι φορτισμένες επιφάνειες τόσο των οξειδίων του μαγγανίου (μη κρυσταλλικά) όσο και των οξειδίων του σιδήρου (γκαιίτης χαμηλής κρυσταλλικότητας, ferrihydrite), κυρίαρχων συστατικών των συγκριμάτων, λόγω της υψηλής ενεργότητας και της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας, προσροφούν από το εδαφικό διάλυμα και κατακρημνίζουν κατιόντα όπως τα Pb, Cd, Co και Ni με την μορφή αδιάλυτων ενώσεων. Η γεωχημική αυτή διαδικασία οδηγεί σε ένα σταδιακό εμπλουτισμό των συγκριμάτων σε βαρέα μέταλλα, με αποτέλεσμα να μειώνονται δραστικά οι συγκεντρώσεις αυτών των τοξικών μετάλλων στην υπόλοιπη εδαφική μάζα και περιβάλλον.

#### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν το Ι.Κ.Υ. για την οικονομική του υποστήριξη στον υποψήφιο διδάκτορα Δ. Γασπαράτο.

#### ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Γασπαράτος Δ., Κ. Χαϊντούτη και Ι. Μάσσας. 2000. Ποσοτικός προσδιορισμός των συγκριμάτων σιδήρου και μαγγανίου και κατανομή τους σε ένα έδαφος Alfisol. Πρακτικά 8<sup>ου</sup> Πανελληνίου Εδαφολογικού Συνεδρίου. Καβάλα, 20 - 23 Σεπτεμβρίου. Σελ. 318-327.
- Γασπαράτος Δ., Χαϊντούτη Κ., Τσαγκαλίδης Α., και Ταρενίδης Δ., 2002. Ορυκτολογική σύσταση των συγκριμάτων σιδήρου-μαγγανίου σε ένα ατελώς αποστραγγιζόμενο Alfisol. Πρακτικά 9<sup>ου</sup> Πανελληνίου Εδαφολογικού Συνεδρίου. Αθήνα, 23 - 24 Σεπτεμβρίου. Σελ. 527-535.
- Childs, C.W., and Leslie, D.M., 1977. Interelement relationships in iron-manganese concretions from a catenary sequence of yellow-grey earth soils in loess, *Soil Science*, 123, 369-376.
- Dawson, B.S.W., Ferguson, J.E., Campbell, A.S., and Cutler, E.J.B., 1985. Distribution of elements in some Fe-Mn nodules and an iron-pan in some gley soils of New Zealand, *Geoderma*, 35, 127-143.
- Gasparatos, D., and Haidouti, C., 2001. A comparison of wet oxidation methods for determination of total phosphorus in soils, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 164, 435-439.
- Gasparatos D., D.Tarenidis, C. Haidouti and G. Oikonomou. 2004a. Microscopic structure of Fe-Mn nodules from Greek soils and its environmental implications. *Environmental Chemistry Letters*, (in press).
- Gasparatos, D., C. Haidouti, D. Tarenidis., 2004b. Characterization of iron oxides in Fe-rich concretions from an imperfectly-drained Greek soil: A study by selective-dissolution techniques and X-ray diffraction. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 50, 485-493.
- Kanev, V.V., and Kazakov V.G., 1999. Nodules as a reservoir of mobile elements in podzolic soils, *Eurasian Soil Science*, 32, 308-317..
- Liu, F., C. Colombo, P. Adamo, J.Z. He, and A. Violante Trace elements in manganese – iron nodules from a Chinese Alfisol. *Soil Science Society America Journal*, 66, 661-670.
- Manceau A, Tamura N., Celestre R.S. Macdowell A.A. Geoffroy N., Sposito G., Padmore H.A., 2003. Molecular-scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi basin. *Environmental Science and Technology*, 37, 75-80.
- McKenzie, R.M., 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron.. *Australian Journal of Soil Research*, 18, 61-73.
- McKenzie, R.M., 1989. Manganese oxides and hydroxides. In: *Minerals in soil environments*, Dixon, J.B., Weed, S.B. eds, SSSA Book Ser. 1, 2<sup>nd</sup> edition, SSSA, Madison, WI, 439-465.
- Nimfopoulos, M.K., Patrick, R.A.D., Michailidis, K.M., Polya, D.A., and Esson J., 1997. Geology, geochemistry and origin of the continental karst-hosted supergene manganese deposits in the western Rhodope massif, Macedonia, northern Greece. *Exploration and Mining Geology*, 6, 171-184.
- Palumbo, B., Bellanca, A., Neri, R., and Roe, M.J., 2001. Trace metal partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils, Italy. *Chemical Geology*, 173, 257-269.
- Schwertmann, U. and Taylor, R.M., 1989. Iron oxides. In: *Minerals in soil environments*, Dixon, J.B., Weed, S.B. eds, SSSA Book Ser. 1, 2<sup>nd</sup> edition, SSSA, Madison, WI, 380-438.
- Tokashiki, Y., Dixon, J.B., Golden, D.C., 1986. Manganese oxide analysis in soils by combined X-ray diffraction and selective dissolution methods. *Soil Science Society America Journal*, 50, 1079-1084.
- Zhang, M., and Karathanasis, A.D., 1997. Characterization of iron-manganese concretions in Kentucky Alfisols with perched water tables. *Clays Clay Minerals*, 45, 428-439.

## ABSTRACT

### **ENRICHMENT FACTORS OF HEAVY METALS IN IRON - MANGANESE CONCRETIONS FROM IMPERFECTLY DRAINED SOILS**

Gasparatos D.<sup>1</sup>, Haidouti C.<sup>1</sup>, Tarenidis D.<sup>2</sup>, and Tsagalidis A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Laboratory of Soils and Agricultural Chemistry, Agricultural University of Athens,*

*Iera Odos 75, Athens 11855 haidouti@aua.gr*

<sup>2</sup> *I.G.M.E., Mesogion Str. 70, 115 27, Athens*

<sup>3</sup> *Laboratory of Mineralogy and Geology, Agricultural University of Athens, Iera*

*Odos 75, Athens 11855*

The Fe-Mn concretions are morphological features of soils under alternating oxidizing and reducing conditions. They have a high adsorption capacity for many inorganic pollutants, like heavy metals. This study determines the enrichment factors of Fe, Mn, Ni, Co, Pb and Cd in Fe-Mn concretions collected from imperfectly –drained soils in Central Greece. The data show that the concretions absorbed significant amounts of heavy metals and especially of lead and cadmium from the soil system. According to the enrichment factors, the affinity of heavy metals for the concretions due to the charged surfaces of iron and manganese oxides, follow the order Pb>Cd>Mn>Co>Ni>Fe. McKenzie (1980) also found adsorption of cobalt, manganese, nickel and lead at the same order on nine synthetic manganese oxides while Nimfopoulos et al. (1997) showed that the mobility of the metals at karst cavities enriched with Mn oxides followed the order Na>K>Mg>Sr>Mn>As>Zn>Ba>Al>Fe>Cu>Cd>Pb.